

REC'D POTATO 20 APR 2005
10/EP03/12773
10/531980

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP03/12773
10/531980
REC'D 26 JAN 2004

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 53 593.0

Anmeldetag: 15. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: 2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Be-
kämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende
Mittel

IPC: C 07 D 487/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

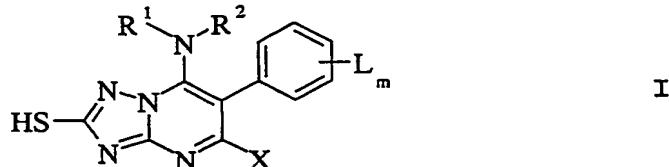
München, den 3. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. 2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I

5



10 in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

15

A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;

20

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

x Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

25

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclicus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

45

2

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl,
5 C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cy-
cloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
10 C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkyl-
amino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Al-
kenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phe-
nyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättig-
ter, partiell ungesättigter oder aromatischer He-
terocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome
aus der Gruppe O, N oder S,

15 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aro-
matischen Gruppen ihrerseits partiell oder voll-
ständig halogeniert sein oder eine bis drei Grup-
pen R^b tragen können:

20 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto,
Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocar-
bonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy,
25 Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio,
Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbo-
nonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxykar-
bonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl,
Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl,
30 Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkyl-
gruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoff-
atome enthalten und die genannten Alkenyl-
oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis
8 Kohlenstoffatome enthalten;

35 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

40 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Hetero-
cyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis
10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Aryl-
thio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl,
Hetaryl, Hetarylloxy, Hetarylthio, wobei die
Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder,
die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthal-
ten, wobei die cyclischen Systeme partiell
oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl-
oder Haloalkylgruppen substituiert sein kön-
nen.

3

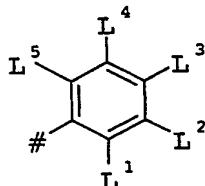
2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Halogen bedeutet.
3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl; und

R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; oder

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₆-Halogenalkyl tragen kann;

4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L_n substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A

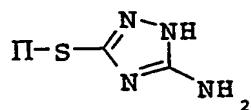


A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;
 L², L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;
 L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH₃ oder COOCH₃; und
 L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in der X für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht durch Umsetzung von 3-Thio-5-amino-triazolen der Formel II,

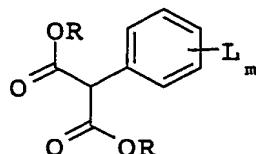


II

in der II für eine unter basischen Bedingungen abspaltbare Schutzgruppe steht, mit Phenylmalonaten der Formel III,

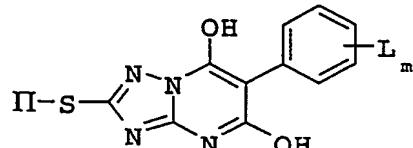
4

5



III

10

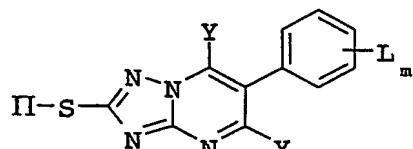


IV

15

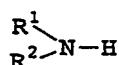
und Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,

20



V

25



VI

30

in der R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, zu 5-Halogen-7-aminotriazolopyrimidinen der Formel I, in der X für Halogen steht, und, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, Umsetzung mit Verbindungen der Formel VII,

35

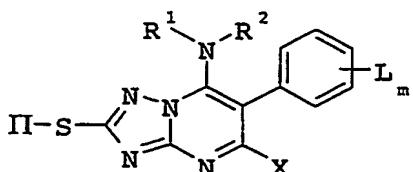
M-X'

VII

40

die, je nach Bedeutung der einzuführenden Gruppe X', ein anorganisches Cyanid, Alkoxylat oder Halogenalkoxyat darstellt und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation steht, und Abspaltung der Schutzgruppe aus der erhaltenen Verbindung der Formel I'

45



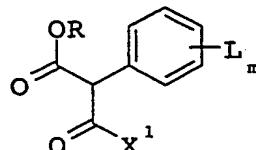
I'

unter basischen Bedingungen.

5

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C₁-C₄-Alkyl steht, durch Umsetzung des Triazols der Formel II gemäß Anspruch 5 mit Dicarbonylverbindungen der Formel IIIa,

5

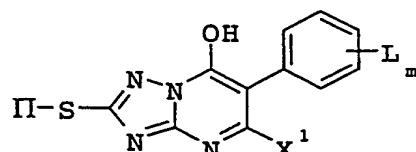


IIIa

10

in der R und X¹ für C₁-C₄-Alkyl stehen zu Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IVa

15

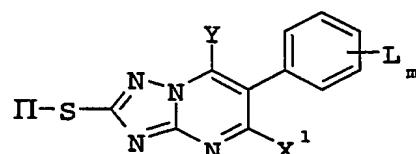


IVa

20

und Halogenierung zu Verbindungen der Formel V,

20



Va

25

in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 3 zu Triazolopyrimidinen der Formel I' gemäß Anspruch 5, in der X für C₁-C₄-Alkyl steht und Abspaltung der Schutzgruppe unter basischen Bedingungen.

30

7. Verbindungen der Formeln IV, IVa, V und Va gemäß Ansprüchen 5 und 6.

35

8. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

40

9. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

45

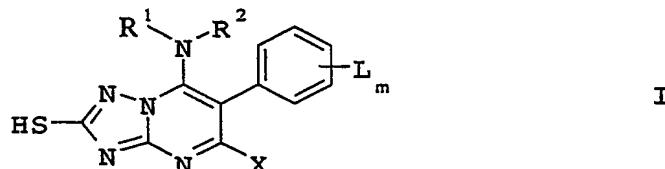
2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-thio-substituierte Triazolo-pyrimidine der Formel I,

10



15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,

20 C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

25 A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

30 X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

35 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

40

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein

benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

5 wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

10 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 20 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

25 30 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

35 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

40 45 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryl, Hetaryl, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

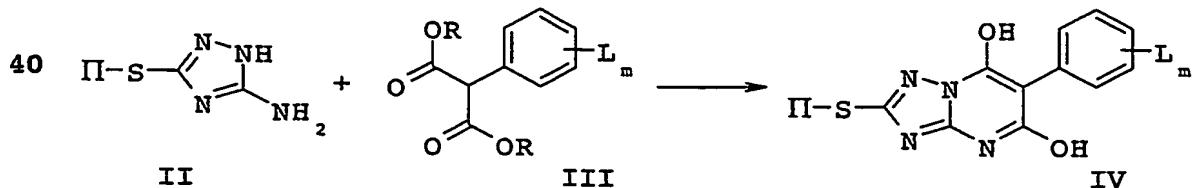
5

Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolo-pyrimidine bekannt. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

- 10 Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu grunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.
- 15 Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des Weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.
- 20 Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch den Substituenten in der 2-Position, der über Schwefel gebunden ist.

- Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten
25 Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung durch 3-Thio-5-aminotriazol der Formel II, in der II für Wasserstoff
30 oder eine unter sauren oder, bevorzugt, unter basischen Bedingungen abspaltbare Schutzgruppe steht, wie Methyl, ggf. subst. Phenyl, Benzyl, insbesondere p-Acetoxybenzyl [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, S.195-217 (1981); J. Org. Chem., Bd. 43, S.1197 (1978)], mit entsprechend
35 substituierten Phenylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, dargestellt.



- 45 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base

[vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingungen.

5 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylo, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung
10 ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylo, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkali-
15 metall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallocxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium,
20 außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische
25 Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin. Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

30 Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuß bezogen auf das Triazol II einzusetzen.

35 3-Thio-5-aminotriazole der Formel II sind bekannt und z. T. kommerziell erhältlich. Sofern erforderlich erfolgt die Einführung der Schutzgruppe II unter bekannten Bedingungen [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, S.195-217
40 (1981)]. Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

45 Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV werden unter den aus WO 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt. Als Halogenierungsmittel wird vorteilhaft

5

ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel, wie Phosphoroxybromid oder Phosphoroxychlorid, ggf. in Anwesenheit eines Lösungsmittels, eingesetzt.

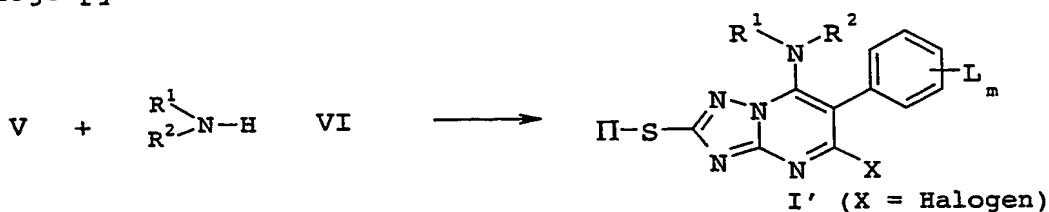
5



10 Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

Dihalogenpyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,

15



20 in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel I', in der X für Halogen steht, weiter umgesetzt.

Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten 25 Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].

30 Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

35 Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen I, in der X Halogen, bevorzugt Chlor bedeutet, mit Verbindungen M-X' (Formel VII) erhalten werden. Verbindungen VII stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X'

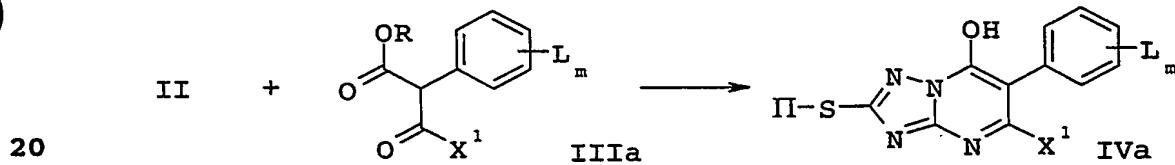
40 ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel VII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



5 Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

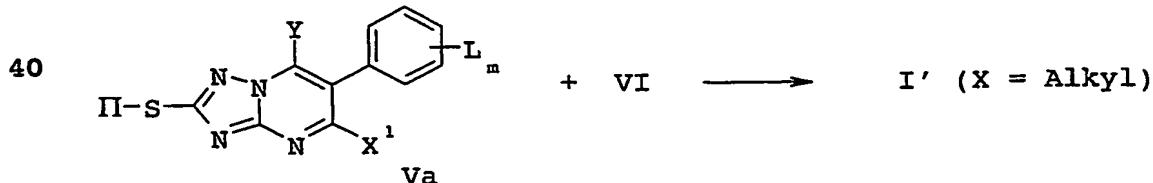
Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether 10 und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:



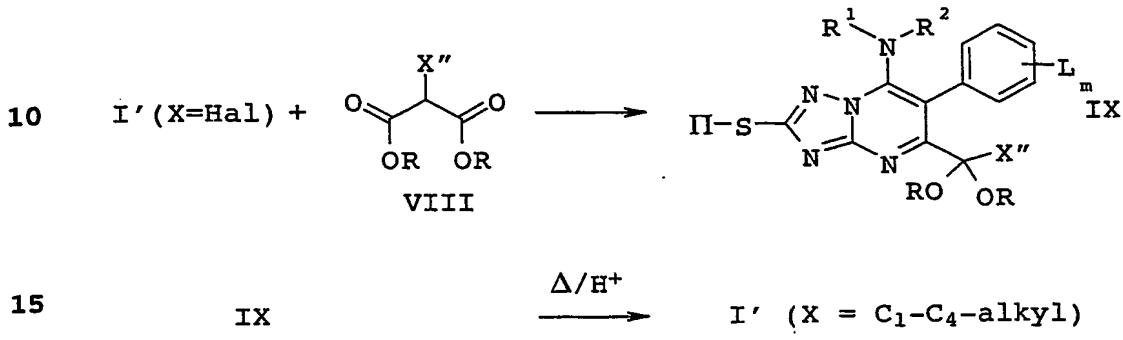
Ausgehend von den Diketonen IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IVa erhalten. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) 25 werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschrieben Bedingungen.

30 Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt.
 35 Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



45 Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen I', in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X" Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl 5 und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I' decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); 20 Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen 25 Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

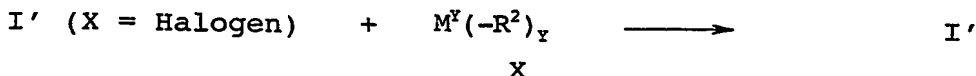
30 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, 35 Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Di-40 ethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es 45

können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I', in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.

10



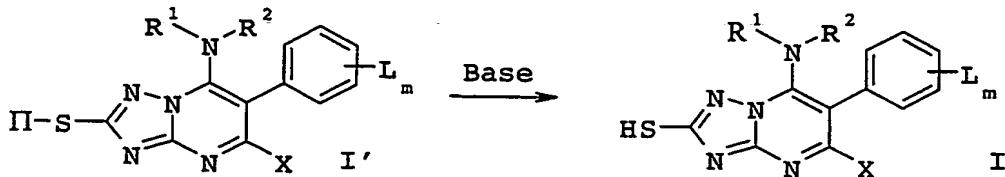
In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

Sofern R¹ oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen beinhalten ist für optisch aktive Amine der Formel VI die (S)-Konfiguration bevorzugt.

25

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man von 5-Aminotriazolen der Formel II, in der Π eine unter basischen Bedingungen abspaltbare Schutzgruppe bedeutet, aus. In diesem Fall bleibt vorteilhaft die Schutzgruppe in den Zwischensufen erhalten und wird erst auf der Stufe der Formel I' abgespalten [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, S.195-217 (1981); J. Org. Chem., Bd. 43, S.1197 (1978)].

35



40

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter verminderter Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe

erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

20 **Halogen:** Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B.

25 C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 30 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

35 **Halogenalkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl,

40 Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Di-fluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 45 Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl,
5 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Me-
10 thyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2- propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,
15 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-but enyl, 1,1-Dimethyl-3-bute-
nyl, 1,2-Dimethyl-1-but enyl, 1,2-Dimethyl-2-but enyl, 1,2-Dime-
20 thyl-3-but enyl, 1,3-Dimethyl-1-but enyl, 1,3-Dimethyl-2-but enyl, 1,3-Dimethyl-3-but enyl, 2,2-Dimethyl-3-but enyl, 2,3-Dimethyl-1- but enyl, 2,3-Dimethyl-2-but enyl, 2,3-Dimethyl-3-but enyl, 3,3-Di- methyl-1-but enyl, 3,3-Dimethyl-2-but enyl, 1-Ethyl-1-but enyl, 1-Ethyl-2-but enyl, 1-Ethyl-3-but enyl, 2-Ethyl-1-but enyl, 2-Eth-
25 yl-2-but enyl, 2-Ethyl-3-but enyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkadienyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
30 serstoffreste mit 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und zwei Dop- pelbindungen in beliebiger Position;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Koh- lenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dop-
35 pelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder voll- ständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

40 **Alkinyl:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifach- bindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl,
45 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3- butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2- propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl,

11

1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl,
2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl,
3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,
1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-
5 butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Eth-
yl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-
1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoff-
10 gruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B.
 C_3 - C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclo-
hexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3
15 CH_2 -Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das
Gerüst gebunden ist, z.B. OCH_2O , OCH_2CH_2O und $OCH_2CH_2CH_2O$;

fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder
aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome
20 aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei
Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder
ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetra-
hydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl,
25 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazo-
lidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Iothiazolidi-
nyl, 4-Iothiazolidinyl, 5-Iothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl,
4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidi-
nyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thia-
30 zolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolo-
lidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazoli-
din-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl,
1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl,
1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydro-
35 fur-3-yl, 2,4-Dihydrofuran-2-yl, 2,4-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihy-
drothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl,
2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyr-
rolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazo-
lin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-
40 4-yl, 4-Isoxazolin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl,
4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isothiazolin-3-yl, 3-Isothiazolin-3-yl,
4-Isothiazolin-3-yl, 2-Isothiazolin-4-yl, 3-Isothiazolin-4-yl,
4-Isothiazolin-4-yl, 2-Isothiazolin-5-yl, 3-Isothiazolin-5-yl,
45 4-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyra-
zol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl,
2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydro-
pyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl,

12

- 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydro-
pyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl,
2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxa-
zol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl,
5 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxa-
zol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl,
2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl,
2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl,
10 3-Hexahdropyridazinyl, 4-Hexahdropyridazinyl, 2-Hexahdropy-
rimidinyl, 4-Hexahdropyrimidinyl, 5-Hexahdropyrimidinyl,
2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahy-
drotriazin-3-yl;
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoff-
atome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder
15 Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlen-
stoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei
Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ring-
glieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl,
3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl,
20 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl, 4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl,
3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl,
5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl,
2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadia-
zol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl,
25 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl
und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis
vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben
Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoff-
30 atome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Py-
ridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyri-
midinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Tria-
zin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;
- 35 **Alkylen:** divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen,
z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;
- Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen,
wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden
40 ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;
- Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3
CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das
Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O.

13

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Razemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

5 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L_n, R¹, R² und X der Formel I.

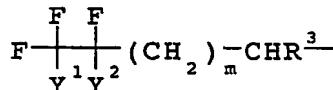
10 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substuenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

15 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

20 Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus enthaltend ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S steht.

Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe B steht

25



B

worin

Y¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,

30 Y² Wasserstoff oder Fluor, oder

Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

m is 0 oder 1; und

R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

35 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

40 Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

45 Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind die (S)-Isomere bevorzugt.

14

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder 5 mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der ggf. eine Doppelbindung aufweisen kann und wie voranstehend beschrieben substituiert sein kann.

15 Insbesondere werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinylring bilden, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere 20 durch 4-Methyl substituiert ist.

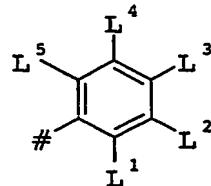
Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen 25 Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 2-Methyl substituiert ist.

Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen mindestens eine Gruppe L orthoständig zu der Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst steht; insbesondere solche, in denen m den Wert 1, 2 30 oder 3 aufweist.

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen L_m Halogen, Methyl, Ethyl, C₁-Halogenalkyl, Methoxy oder -C(=O)-A, worin A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Alkylamino 35 oder Di-(C₁-C₂-Alkyl)amino bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A

40



A

45

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

15

L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;
L², L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;
L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH₃ oder COOCH₃; und
L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.

5

Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

- 10 Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des
15 betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung je-
20 weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor bedeu-
ten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils
25 einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dichlor bedeu-
ten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils
30 einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung je-
35 weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trifluor be-
deuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung je-
40 weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-me-
thoxy bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbin-
45 dung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m Pentafluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methoxy-6-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Difluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor-4-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3-Difluor bedeu-

17

ten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 17

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,5-Difluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 18

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3,4-Trifluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 24

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trimethyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 25

45 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Di-

18

fluor-4-cyano bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 26

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 27

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 28

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 29

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 30

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

30

No.	R ¹	R ²
A-1	H	H
A-2	CH ₂ CH ₃	H
A-3	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-5	CH ₂ CF ₃	H
A-6	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-7	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-8	CH ₂ CCl ₃	H
A-9	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-10	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃

No.	R ¹	R ²
A-15	CH(CH ₃) ₂	H
A-16	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
5 A-17	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-18	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-19	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
10 A-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-22	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-23	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-24	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-25	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
15 A-26	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-27	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-28	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-29	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
20 A-30	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-31	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-32	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-34	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
25 A-35	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-36	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-37	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
30 A-38	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-39	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-40	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-41	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-42	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
35 A-43	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-44	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-45	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-46	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
40 A-47	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-48	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-49	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-50	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
45 A-51	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-52	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-53	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃

No.	R ¹	R ²
A-54	Cyclopentyl	H
A-55	Cyclopentyl	CH ₃
5 A-56	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-57	Cyclohexyl	H
A-58	Cyclohexyl	CH ₃
A-59	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
10 A-60	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-61	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-62	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-63	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
15 A-64	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-65	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-66	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-67	-(CH ₂) ₅ -	
A-68	-(CH ₂) ₄ -	
20 A-69	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-70	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-71	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich
 25 durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

30 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen
 35 wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 40 • *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
 • *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
 • *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
 • *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
 45 • *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
 • *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,

21

- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
 - *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
 - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
 - *Plasmopara viticola* an Reben,
- 5 • *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
 - *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
 - *Puccinia*-Arten an Getreide,
 - *Pyricularia oryzae* an Reis,
- 10 • *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
 - *Uncinula necator* an Reben,
 - *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
 - *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.
- 15 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.
- 20 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der
- 25 Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.
- Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.
- 30 Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.
- 35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.
- Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich
- 40 die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.
- 45 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich

nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- 5 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs-
- 10 lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Was-
- 15 ser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergier-
- 20 mittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Dibutynaphthalinsulfinsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfinsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenol-polyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B.

23

Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser,
in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-
5 meinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen
Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranula-
te, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe
10 hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden,
wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein,
Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-
und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düng-
mittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammonium-
15 nitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl,
Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere
feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95
20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs.
Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%,
vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 25 I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit
95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man er-
hält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des
Wirkstoffs enthält.
- 30 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit
einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kiesel-
säuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche
dieses Kiesel-säuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man
35 erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit
guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- 40 III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in
einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-
Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid
an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz
der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlage-
45 rungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl be-
steht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

24

- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-¹⁰-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- 15 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- 20 VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs ent-²⁵hält.
- 30 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 35 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersions, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem

Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten
5 oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zu-
satz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen,
Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder
in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,
Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden.

10 Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-,
Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder
Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung
mit Wasser geeignet sind.

15 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zu-
bereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im all-
gemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwi-
schen 0,01 und 1%.

20 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-
Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulie-
rungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff
ohne Zusätze auszubringen.

25 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fun-
gizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gege-
benenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zuge-
setzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mit-
teln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als
Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der
z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungizi-
den oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen
35 I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fun-
gizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine
Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemä-
40 ßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die
Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:
• Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridime-
thyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbis-
dithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-
45 ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Am-

moniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
5 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthal-säure-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acet-
10 at, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-ben-
15 zimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydropthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydropthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
20 diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethyliobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-car-
25 boxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trime-thyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-fu-
30 ran-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoësäure-anilid, 2-Iod-benzoësäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetat, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dime-
35 thyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 8-tert.-Butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-ylmethyl(ethyl)(propyl)amin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-
40 ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-tria-
45 zol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorophenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, (RS)-2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypro-

- pyl]-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-thion, α -(4-Chlorphenyl)- α -(1-cyclopropylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
5-Bu-
5 phenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thio-
ureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-ben-
zol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-to-
lyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-
10 yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -
(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-di-
methylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-{2-[2-trifluorme-
thylypyridyl-6-]oxymethyl]-phenyl}3-methoxyacrylat, (E,E)-Metho-
ximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminoxyyme-
15 thyl]-phenyl}-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-{[1-(4-chlor-
phenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}-phenyl)N-methoxy-carbamat,
 - Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Me-
thyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
 - 20 • Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyr-
rol-3-carbonitril,
 - Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphe-
nyl)-acrylsäuremorpholid und 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimetho-
xyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
 - 25 • sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-me-
thyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-
hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-di-
30 methyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phe-
nyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethyl-
phenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dime-
thylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vi-
nyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Di-
chlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin- 2,4-dion,
 - 35 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Di-
chlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid,
2-Cyano-[N-(ethylaminocarbo-nyl)-2-methoximino]-acetamid,
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pen-tyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Di-
fluor-a-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
 - 40 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluorme-
thyly-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsi-
lyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imida-
zol-1-sulfonsäuredimethylamid, 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-
1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methyl-benzamid, Isopropyl-2-me-
thyl-1-[(1-p-tolylethyl)carbamoyl]-(S)-propylcarbamat,
 - 45 [(S)-1-{{(1R)-1-(6-Fluor-1,3-benzothiazol-2-yl)ethyl}carb-

28

amoyl}-2-methylpropyl]carbaminsäure, 6-Iod-2-propoxy-3-propyl-chinazolin-4(3H)-on.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

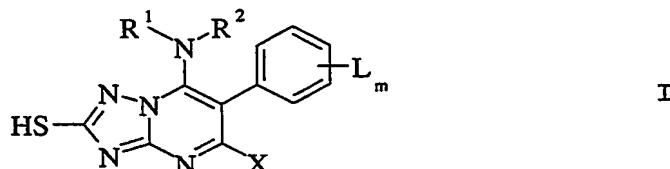
2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-thio-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I,

10



15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- L Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkoxy oder $-C(=O)-A$; A Wasserstoff, Hydroxy, Alyk, Alkenyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino;
- 20 m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;
- 25 X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;
- 30 R¹, R² Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein;
- 35 wobei R¹ und/oder R² gemäß der Beschreibung substituiert sein können;

Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.